



*Dr. D. S. Rao
Mineralogy Department, Institute of Minerals
and Materials Technology
Bhubaneswar/Indien
Info: www.immt.res.in*

D. S. Rao studierte Geologie an der Universität Berhampur, die er 1986 verließ. Danach arbeitete er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineral- und Werkstofftechnik in Bhubaneswar, Indien, bevor er zum National Metallurgical Laboratory (NML) in Jamshedpur ging, wo er von 1997 bis 2001 tätig war. Er wechselte dann zum Madras Centre des NML, wo er von 2001 bis 2007 arbeitete. Seit Januar 2008 wirkt er als Wissenschaftler am Institut für Mineral- und Werkstofftechnik.

*T.V. Vijaya Kumar
National Metallurgical Laboratory – Madras
Centre CSIR Madras Complex
Chennai/Indien*

*S. Prabhakar
National Metallurgical Laboratory – Madras
Centre CSIR Madras Complex
Chennai/Indien*

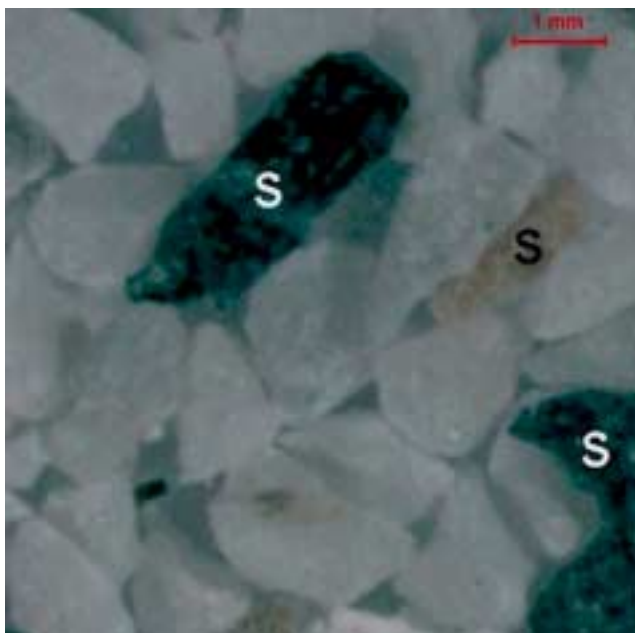
*G. Bhaskar Raju
National Metallurgical Laboratory – Madras
Centre CSIR Madras Complex
Chennai/Indien*

Aufbereitung von Kieselkalkstein

Zusammenfassung: Eine Probe von minderwertigem Kieselkalkstein mit weißer Färbung und einem Gehalt von 45,10 % CaO und 15,60 % SiO₂ aus der Abbaustätte Jayantipuram im Bundesstaat Andhra Pradesh/Indien, wurde bezüglich ihrer Eignung durch Flotation untersucht. Die Kalksteinprobe war kristallin und bestand vorwiegend aus Calcit und Quarz. Es wurden Experimente mit direkter Flotation durchgeführt, wobei Natriumsilicat und Natriumoleat als Drücker bzw. Sammler eingesetzt wurden. Es wurde das Verfahren der reversen Flotation eingesetzt, wobei das Siliciumdioxid (Quarz) enthaltende taube Gestein mit Hilfe des kationischen Sammlers SOMU Sokem 565C flotiert. Im Ergebnis konnte der Gehalt an CaO im Kalkstein gesteigert und der von SiO₂ reduziert werden, so dass der Kalkstein für die Zementherstellung verwendet werden kann.

Beneficiation of a siliceous limestone sample

Summary: White colored low grade siliceous limestone sample containing 45.10 % CaO and 15.60 % SiO₂ from the Jayantipuram mine of Andhra Pradesh/India has been investigated for amenability to beneficiation by flotation. The limestone sample was crystalline and consisted mainly of calcite and quartz. Direct flotation experiments were carried out using sodium silicate and sodium oleate as depressant and collector respectively. The reverse flotation process was used where in the gangue minerals containing silica (quartz) are floated using a cationic collector SOMU Sokem 565C. The results are highly encouraging in enhancing the CaO and reducing the SiO₂ content in the limestone and thus to make it suitable for cement manufacture.



1 Kieselkalkstein mit weißer Färbung zeigt Spuren verschiedener silikatischer Minerale (S). Reflektiertes Licht, Stereomikroskop, Mikroaufnahme

White colored siliceous limestone sample showing presence of different types of silicate minerals (S). Reflected light, stereo microscope, photo micrograph

1 Einleitung

Kalkstein ist Sedimentgestein, das neben Calcit als Hauptbestandteil noch Beimengungen wie Quarz, Feldspat und Glimmer enthält. Die wichtigsten Industriezweige, in denen Kalkstein verwendet wird, sind die Zementherstellung, die Metallurgie (Eisen- und Stahlerzeugung), die Herstellung von Glas, Papier und Leder, die Lebensmittelverarbeitung, die Wasser- und Abwasseraufbereitung, die Rauchgasentschwefelung, die Herstellung von Kleb- und Isolierstoffen, die pH-Regelung, die Landwirtschaft (Düngemittel, Fungizide, Futtermittel) sowie das Bauwesen (Mörtel, Zement, Kalkmilch, Baustein). Kalkstein ist lebenswichtig für jedes Zementwerk, denn er stellt die Hauptrohstoffkomponente dar. Für die Herstellung von 1 t Zement benötigt man 1,5 t Kalkstein. Folglich befinden sich Zementwerke in der Nähe der Kalksteinvorkommen, um die Transportkosten zu minimieren.

Indien besitzt große Kalksteinvorkommen. Die geschätzten Reserven an Kalkstein belaufen sich auf einen Gesamtwert von 95 623 Mrd. t. Die Vorkommen sind jedoch nicht gleichmäßig über alle Bundesstaaten

1 Introduction

Limestone, a sedimentary rock, mostly composed of calcite with some minerals like quartz, feldspar and mica. The major industries which consume limestone are: cement production, metallurgy (iron and steel making), manufacturing (glass, food processing, paper making, leather, water purification, waste water treatment, flue gas desulphurisation, adhesives, insulation and pH control), agriculture (fertilizers, fungicides, animal feed), and construction (mortar, cement, whitewash, building stone). Limestone is the lifeline for any cement plant because it constitutes the major raw material component. For manufacture of 1 t of cement, a quantity of 1.5 t of limestone is required. Hence, cement plants are necessarily located close to the limestone mines to minimize the transportation costs.

India possesses large deposits of limestone. The estimated total reserves of limestone are 95,623 billion t. However, the limestone deposits are not uniformly distributed in all the states. There is a concentration of about 73 % of the total reserves in five states: Andhra Pradesh, Karnataka, Gujarat, Rajasthan and Madhya Pradesh. This concentration is distributed as follows: about 48 % in the South Zone, 23 % in the North Zone, 21 % in the West Zone and the remaining 8 % in the East Zone [6, <http://siadipp.nic.in/publicat/cement.htm>].

The cement grade limestone deposits are depleting day by day because of the continuous exploitation of

The cement grade limestone deposits are depleting day by day because of the continuous exploitation of

verteilt. Es gibt eine Konzentration von 73 % der gesamten Reserven in nur fünf Bundesstaaten – Andhra Pradesh, Karnataka, Gujarat, Rajasthan und Madhya Pradesh. Diese Konzentration verteilt sich auf 48 % im Süden, 23 % im Norden, 21 % im Westen und 8 % im Osten [6, <http://siadipp.nic.in/publicat/cement.htm>].

Die Kalksteinvorkommen, die sich für die Herstellung von Zement eignen, verringern sich stetig, weil seit Jahren hochwertiger Kalkstein abgebaut wird. Zum Schutz der mineralischen Ressourcen und der Umwelt beschäftigen sich zunehmend viele Zementunternehmen in Indien mit der Nutzung vorhandener, werkseigener aber minderwertiger Kieselkalksteinvorkommen. Jedoch kann minderwertiger Kieselkalkstein nicht direkt eingesetzt werden, da er nicht den Anforderungen zur Zementherstellung genügt. Nach den Spezifikationen der indischen Zementhersteller muss Kalkstein für die Zementherstellung mehr als 45 % CaO, 1 bis 2 % Fe_2O_3 sowie Al_2O_3 , weniger als 8 % freie Kieselsäure, weniger als 0,6 % kombiniertes $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ und weniger als 0,6 % P_2O_5 enthalten. Der Gehalt an Magnesia im Kalkstein sollte idealerweise weniger als 3 % betragen, aber mit bis zu 5 % MgO kann er in der Zementindustrie eingesetzt werden.

Magnesia, Schwefel und Phosphor werden als die am meisten unerwünschten Verunreinigungen betrachtet. Die Anwesenheit von Phosphor (als P_2O_5) verlangsamt die Abbindezeit von Portlandzement [6]. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, muss minderwertiger Kieselkalkstein aufbereitet werden. Die Qualitätsverbesserung des Kalksteins kann auf vielfältige Art erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den Kalkstein auf eine Größe von < 3 mm zu brechen, um ihn dann in einem Nassreiniger und einem Sichter weiter aufzubereiten. Eine andere Möglichkeit ist das Mahlen des unbehandelten Aufgabeguts auf die Feinheit einer Maschenzahl von weniger als 200. Dieses Material wird mit Hilfe der Schaumflotation weiter aufbereitet [3, 9].

Im vorliegenden Fall wurde eine Probe von minderwertigem Kieselkalkstein (**Bild 1**) mit Hilfe der direkten und der reversen Flotation zur Verbesserung der Qualität aufbereitet. Aus dem Kalksteinvorkommen Jayantipuram im Bundesstaat Andhra Pradesh wurde eine Probe von minderwertigem Kieselkalkstein (mit weißer Färbung) mit 45,10 % CaO und 15,60 % SiO_2 entnommen und im Labor auf seine Eignung für die Zementindustrie untersucht. Es wurden sowohl die direkte (Flotation von Carbonatgestein) als auch die reverse Flotation (Flotation von taubem Gestein) durchgeführt, um den Kieselsäuregehalt unter 7 % zu senken und den Gehalt an CaO auf über 47 % anzuheben. Die Wahl, ob man die direkte oder reverse Flotation anwendet, wird künftig hauptsächlich durch die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens bestimmt.

2 Versuchsaufbau und Verfahren

Die Flotation ist vielleicht das wirksamste und am meisten verbreitete Verfahren zur Aufbereitung von Erzen und Mineralstoffen. Theoretisch kann dieses Verfahren auf jedes

high-grade limestone over the years. Hence, many of the cement industry companies in India are looking for utilization of the existing low-grade siliceous limestone samples from their captive mines for conservation of mineral resources as well as for sustaining the environment. But, the low-grade siliceous limestone can not be used directly as it does not meet the required specifications for cement making. According to the specifications of the Indian cement manufacturers, limestone for cement making should have more than 45 % CaO, 1 to 2 % Fe_2O_3 as well as Al_2O_3 , less than 8 % free silica, less than 0.6 % combined $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ and less than 0.6 % P_2O_5 . Magnesia content in the limestone should ideally be less than 3 %, although as high as 5 % MgO can be used by the cement industry. Magnesia, sulphur and phosphorus are regarded as the most undesirable impurities. The presence of phosphorus (as P_2O_5) slows down the setting time of Portland cement [6]. In order to achieve these specifications, low-grade siliceous limestone needs to be processed. The quality upgradation of limestone can be done by many ways. One alternative is to crush limestone to -3 mm size and process it in a scrubber and classifier, another alternative entails grinding of raw feed to less than 200 mesh and carrying out beneficiation by the froth flotation method [3, 9]. In the present case, a low-grade limestone sample was processed for upgradation by using both reverse as well as direct flotation.

A low-grade (white coloured) siliceous limestone sample (**Fig. 1**) with 45.10 % CaO and 15.60 % SiO_2 was extracted from the Jayantipuram limestone mine, Andhra Pradesh to



2 D12 Denver Flotationsmaschine
D12 Denver Flotation Machine

Gemisch von Teilchen angewendet werden. Dabei sollten die Teilchen im Wesentlichen nicht miteinander verbunden und leicht genug sein, um durch aufsteigende Gasblasen mitgenommen zu werden. Teilchengrößen im Bereich einer Maschenzahl von weniger als 20 bis herunter zu ein paar μm eignen sich zur Flotation. Konventionelle Flotationsversuche im Labor wurden mit Hilfe einer D12 Denver Flotationsmaschine (Bild 2) von der Denver Equipment Company, England, durchgeführt. Dieser Apparat sorgt für den Umlauf und das Umrühren, um eine gute Durchmischung und eine Fest-Flüssig-Suspension aufrechtzuerhalten. Die senkrechte Stellung des Rührwerks sowie die Drehzahl können eingestellt werden. Ein Drehzahlmesser ist oben auf dem Gerät angebracht. Die Durchlüftung wird mit Hilfe eines Nadelventils gesteuert. Alle Versuche bezüglich der Auswahl und Optimierung der Reagensdosierung wurden in dieser Flotationszelle durchgeführt. Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien im beschriebenen Versuch ist nachstehend aufgeführt:

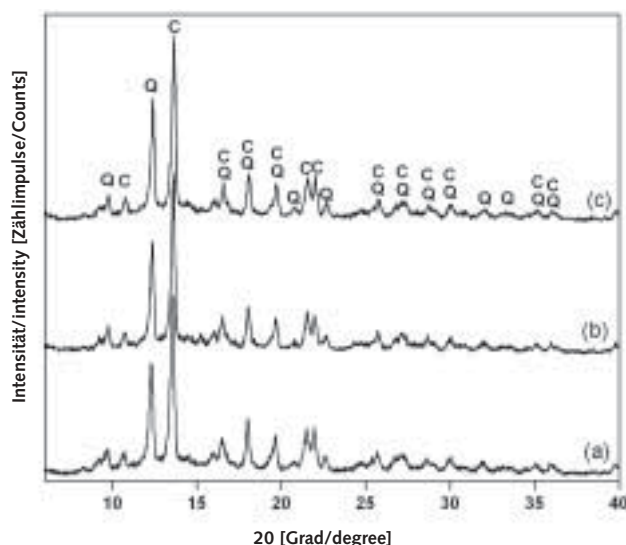
- a) Fließendes Leitungswasser (natürlicher pH-Wert $\sim 7,0$) wurde zuerst zusammen mit dem Aufgabegut bei 50 Gew.-% Feststoffen während der Konditionierung zugegeben.
- b) Bei der direkten Flotation wurde die erforderliche Menge des Drückers für die silikatischen Minerale (Natriumsilikat in gelöster Form) dem o. a. Gemisch zugegeben und drei Minuten lang konditioniert.
Später wurde Natriumoleat als Sammler dem System zugeführt und weitere drei Minuten lang konditioniert.
- c) Bei der reversen Flotation wurde die erforderliche Menge des Sammlers zugegeben und drei Minuten lang konditioniert.
- d) Der pH-Wert des eingesetzten Leitungswassers wurde sowohl in den Versuchen mit direkter als auch reverser Flotation beibehalten (mit Ausnahme der Versuche, in den die Wirkung des pH-Werts untersucht wurde).

conduct laboratory studies regarding its utilization in the cement industry. Direct (flotation of carbonate minerals) as well as reverse flotation process (flotation of gangue minerals) was adopted to reduce silica content to below 7 % and enrich CaO content to above 47 %. Choice of direct or reverse flotation, later, would be mainly dictated by the overall economics of the process.

2 Experimental setup and procedures

The flotation process is perhaps the most efficient, widely applicable process for beneficiation of ores and minerals. Theoretically, it can be applied to any mixture of particles that are essentially free from one another and that are fine enough to be lifted by rising gas bubbles. Particles ranging in size from minus 20 meshes down to a few microns are responsive to flotation. Bench scale conventional flotation tests were performed in a D12 Denver Flotation Machine (Fig. 2) manufactured by the Denver Equipment Company, England. The apparatus provides recirculation and agitation to maintain thorough mixing and solid-liquid suspension. The vertical position of the agitator can be adjusted by pulling out the stop knob. An rpm tachometer is located at the top of the unit. Aeration is controlled using a needle valve. All the tests pertaining to selection and optimization of reagent dosages were performed in this flotation cell. The sequence of addition of reagents in the present exercise is mentioned below:

- a) Running tap water (natural pH $\sim 7,0$) was added first along with the feed at 50 % solids by weight during conditioning.
- b) In the case of direct flotation, the required dosage of depressant for silicate minerals (sodium silicate in solution form) was added to the above and conditioned for three minutes. Later, sodium oleate as a collector was added to the system and further conditioned for three minutes.



3 Röntgendiffraktogramm von drei unterschiedlichen Kalksteinproben, C = Calcit; Q = Quarz (a = Probe 12; b = Probe 5 und c = Probe 9 von Tabelle 1)

XRD pattern of three different limestone samples C=Calcite; Q=Quartz (a = Sample 12; b = Sample 5 and c =Sample 9 from Table 1)

- e) Das Schwimmgut und das nicht aufschwimmende Gut wurden gefiltert, getrocknet, gewogen und bezüglich des Glühverlusts, SiO₂ und CaO analysiert.

Bei der direkten Flotation wird die Gangart gedrückt und das nutzbare Mineral flотиert. Natriumsilikat und Natriumoleat werden bei der direkten Flotation als Drücker bzw. Sammler eingesetzt. Durch diese Methode erhöht sich die Konzentration von CaO erhöht und die von SiO₂ wird gesenkt. Die für die Herstellung von Natriumoleat verwendete Ölsäure

- c) A collector of the required dosage was added and conditioned for three minutes for reverse flotation.
d) PH of the running tap water was maintained in both direct and reverse flotation experiments (except in the case of experiments where the effect of pH was studied).
e) Float and non-float products were filtered, dried, weighed and analyzed for LOI, SiO₂ and CaO.

In direct flotation the gangue is depressed and the useful mineral is floated. In direct flotation, sodium silicate and sodium oleate are used as depressant and collector respectively. By this method, the concentration of CaO is increased and SiO₂ is decreased. Oleic acid and sodium hydroxide used for the preparation of sodium oleate were of laboratory grade reagents. Sodium silicate was used and was of commercial grade (specific gravity 1.49, with content of 12.04 % Na₂O and 31.30 % SiO₂, total solids 43.34 %) and procured from Kiran Pandy Chems Limited, Chennai (www.kiranindia.com).

Salt type minerals like calcite, apatite, barite etc. are generally beneficiated by using anionic collectors like carboxylic acid. When the proportion of gangue minerals is relatively less and consists mainly of quartz or other silicates, these minerals can be beneficiated by using cationic reagents as flotation collectors. This process is called reverse flotation. Quartz and other silicate particles possess a high negative charge due to the presence of oxygen in their molecular structure. It has been established minerlogically that pure quartz cannot be floated with anionic collectors and on the other hand cationic collectors can easily float quartz. Cationic collectors are generally the derivatives of amines and ammonium salts. The most common type of cationic collectors used in flotation are the fatty amines with a chain length of 12–18 carbon atoms. Pentavalent nitrogen is char-

Tabelle 1: Chemische Charakteristik geringwertiger Proben von Kieselkalkstein
Table 1: Chemical characteristics of low-grade siliceous limestone samples

Probe/ Sample	Glüeverlust/ LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃
1	34.33	18.01	1.54	0.94	43.22	0.62	0.22	0.36	0.07	0.03
2	34.18	18.22	1.54	0.99	42.81	0.65	0.23	0.38	0.07	0.03
3	34.12	18.32	1.66	1.05	42.87	0.74	0.29	0.37	0.08	0.03
4	33.86	18.84	1.77	1.20	42.52	0.67	0.20	0.41	0.09	0.03
5	33.38	19.35	2.00	1.31	41.93	0.75	0.26	0.47	0.11	0.03
6	32.82	19.70	2.16	1.82	41.17	0.87	0.31	0.48	0.14	0.04
7	31.78	21.34	2.27	2.19	40.13	0.84	0.25	0.50	0.16	0.04
8	31.66	21.47	2.02	1.97	39.93	0.77	0.25	0.46	0.15	0.03
9	29.94	24.59	2.00	2.40	37.93	0.83	0.28	0.40	0.15	0.04
10	31.18	23.44	1.62	1.54	39.94	0.65	0.22	0.38	0.11	0.03
11	31.42	23.65	1.23	1.14	40.02	0.57	0.22	0.29	0.07	0.03
12	35.39	15.78	1.33	0.87	44.47	0.57	0.21	0.33	0.05	0.03
13	34.32	18.24	1.53	0.94	43.09	0.61	0.14	0.35	0.08	0.03

und das dazu eingesetzte Natriumhydroxid waren Reagenzien für Laborzwecke. Das verwendete, handelsübliche Natriumsilikat (relative Dichte 1,49, mit einem Gehalt an 12,04 % Na₂O und 31,30 % SiO₂, Feststoffe gesamt 43,34 %) wurde von Kiran Pondy Chems Limited, Chennai (www.kiranindia.com) gekauft.

Salzartige Minerale, wie Calcit, Apatit, Baryt usw., werden generell mit anionischen Sammlern, wie Carbonsäure, aufbereitet. Wenn der Anteil des tauben Gesteins relativ gering ist und hauptsächlich Quarz oder andere Silikate enthält, können diese Minerale mit Hilfe kationischer Reagenzien als Flotationssammler aufbereitet werden. Dieses Verfahren wird reverse Flotation genannt. Quarz und andere Silikateilchen besitzen eine hohe negative Ladung aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff in ihrer Molekularstruktur. Es wurde mineralogisch festgestellt worden, dass reiner Quarz nicht mit anionischen Sammlern und dass andererseits mit kationischen Sammlern Quarz leicht flотиert werden kann. Kationische Sammler sind generell Derivate von Aminen und Ammoniumsalzen. Die am häufigsten bei der Flotation verwendeten kationischen Sammler sind die Fettsäureamine mit einer Kettenlänge von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Fünfwertiger Stickstoff ist charakteristisch für beide Amine und quartäre Ammoniumsalze. Im Allgemeinen dissoziieren Amine leicht in wässrigen Medien:



Das so gebildete Kation wird leicht an anionischen Stellen der Quarz- bzw. Silikatoberfläche durch elektrostatische Wechselwirkung adsorbiert. Die kationische (reverse) Flotation ist attraktiv, weil die kationischen Sammler unempfindlich gegenüber harten Wassersalzen ist, einen geringen Verbrauch, eine geringere Induktionszeit und hohe Kontaktwinkel aufweisen. Für die vorliegende Studie wurde Sokem 565C verwendet, das von Somu Organo-Chem (P) Ltd., (www.Somu-group.com), Bangalore, geliefert wurde.

characteristic of both amines and quaternary ammonium salts. In general, amines readily dissociate in an aqueous medium.



The cation thus formed is easily adsorbed on anionic sites of quartz/silicate surface by way of electrostatic interaction. The cationic flotation (reverse flotation) is attractive because the cationic collectors are insensitive to hard water salts, low consumption, less induction time and high contact angles. In the present study the Sokem 565C supplied by Somu Organo-Chem (P) Ltd., (www.Somugroup.com) Bangalore was used.

3 Results

3.1 Characterization

The X-Ray diffractogram of the samples (Fig. 3) revealed that it contains calcite as the major mineral phase while quartz as the minor silicate gangue mineral. No other mineral phases were observed. Chemical analyses of the randomly hand-picked siliceous limestone samples, revealed that they contain lime (37.93 to 44.47 % CaO) as the major constituent followed by LOI and Silica (15.78 to 24.59 % SiO₂; Table 1). Alumina and iron oxide form the minor constituents while magnesia, alkalies (soda and potash), TiO₂ and MnO₂ were present in traces. It is apparent that this siliceous limestone sample can be used directly for the cement industry if the silica content is reduced to below 7 %.

3.2 Beneficiation studies

A systematic approach has been made to assess the amenability of recovering the limestone values from the low-grade siliceous ores. Flotation is the ideal approach for low-grade limestone samples. It can be carried out by using either a cationic or anionic collector to float either silica or calcite. The actual technique to be used can be decided based on the surface properties and characteristics of the sample. Reverse flotation experiments were carried

Tabelle 2: Reverse Flotation für die Optimierung der Dosierung der Reagenzien (natürlicher pH-Wert des Leitungswassers)
Table 2: Reverse flotation for optimization of reagent dosage (at natural pH water)

Versuchs- nr./ Ref. Test No.	Proben- beschreibung/ Sample Description ¹	Reagens- dosierung/ Reagent dosage	Gewicht/ Weight %	Analyse/Assay %			Verteilung/ Distribution %	
				Gl.v./LOI	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
1	Konz./Conc.	0.2 kg/t	97.00	36.14	45.11	15.60	97.47	96.05
	Rest/Tails		3.00	30.19	38.07	20.74	2.53	3.95
2	Konz./Conc.	0.4 kg/t	86.40	38.18	47.80	11.80	91.26	66.07
	Rest/Tails		13.60	22.89	29.09	38.52	8.74	33.93
3	Konz./Conc.	0.5 kg/t	82.80	38.84	48.71	10.50	89.19	55.23
	Rest/Tails		17.20	22.30	28.45	40.88	10.81	44.73
4	Konz./Conc.	0.6 kg/t	76.00	40.51	51.03	6.61	85.48	32.62
	Rest/Tails		24.00	21.50	27.45	43.27	14.52	67.38
5	Konz./Conc.	0.7 kg/t	73.60	40.73	51.10	6.16	83.85	28.31
	Rest/Tails		26.40	22.11	27.43	43.45	16.15	71.69
6	Konz./Conc.	0.8 kg/t	75.60	40.91	51.23	6.10	86.66	28.15
	Rest/Tails		24.40	20.56	24.44	48.24	13.34	70.06
7	Konz./Conc.	0.9 kg/t	68.00	42.01	52.89	3.30	79.71	14.12
	Rest/Tails		32.00	23.08	28.61	42.70	20.29	85.88
8	Konz./Conc.	1.0 kg/t	64.80	42.41	53.50	2.66	76.49	10.97
	Rest/Tails		35.20	24.09	30.27	39.71	23.51	89.03

¹⁾Konzentrat/Concentrate, Rest/Tails

Tabelle 3: Studien zur Wirkung des pH-Werts bei der reversen Flotation
Table 3: Reverse flotation studies for the effect of pH

Versuchs- nr./ Ref. Test No.	Proben- beschreibung/ Sample Description ¹	Reagens- dosierung/ Reagent dosage	pH	Gewicht/ Weight %	Analyse/Assay %			Verteilung/ Distribution %	
					Gl.v./LOI	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
9	Konz./Conc.	0.7 kg/t	7	73.60	40.73	51.10	6.16	83.85	28.31
	Rest/Tails			26.40	22.11	27.43	43.45	16.15	71.69
10	Konz./Conc.	0.7 kg/t	8	79.00	39.88	50.23	7.50	88.61	37.12
	Rest/Tails			21.00	20.52	24.30	47.81	11.39	69.90
11	Konz./Conc.	0.7 kg/t	9	78.60	39.88	50.12	7.76	87.68	38.43
	Rest/Tails			21.40	21.27	25.85	45.64	12.31	61.54
12	Konz./Conc.	0.7 kg/t	10	82.80	38.83	48.78	10.13	90.14	52.03
	Rest/Tails			17.20	21.18	25.72	44.95	9.87	47.96

¹⁾Konzentrat/Concentrate, Rest/Tails

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung

Das Röntgendiffraktogramm der Probe (Bild 3) zeigt, dass Calcit die Hauptmineralphase ist, während Quarz die Silikatgangart mit dem kleineren Anteil ist. Andere

out for optimization of (a) reagent dosage (Table 2) (b) pH of the flotation slurry (Table 3) and (c) pulp density/percent solids in the slurry (Table 4). The different conditions of reverse flotation carried out for the present experiments are reagent Sokem 565C (10 % solution); conditioning time = 3

Tabelle 4: Studien zur Optimierung der Wirkung des Feststoffprozentatzes bei einem pH-Wert von 7 bei der reversen Flotation
 Table 4: Studies for optimization of the effect of % solids at pH 7 reverse flotation

Versuchs- nr./ Ref. Test No.	Proben- beschrei- bung/ Sample Description ¹	Reagens- dosie- rung/ Reagent dosage	Fest- stoff/ Solid %	Gewicht/ Weight %	Analyse/Assay %			Verteilung/ Distribution %	
					Gl.v./LOI	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
13	Konz./Conc.	0.7 kg/t	16	79.40	40.16	50.44	6.72	89.82	33.22
	Rest/Tails			20.60	18.99	22.06	52.10	10.19	66.83
14	Konz./Conc.	0.7 kg/t	20	73.60	40.73	51.10	6.16	83.85	28.31
	Rest/Tails			26.40	22.11	27.43	43.45	16.15	71.69
15	Konz./Conc.	0.7 kg/t	24	78.60	39.90	49.74	8.32	87.91	39.61
	Rest/Tails			21.40	21.16	25.12	46.57	12.09	60.36
16	Konz./Conc.	0.7 kg/t	28	79.10	39.55	49.65	9.07	87.47	44.40
	Rest/Tails			20.90	22.51	26.91	43.01	12.53	55.63

¹⁾Konzentrat/Concentrate, Rest/Tails

Mineralphasen wurden nicht beobachtet. Die chemischen Analysen der zufällig von Hand entnommenen Kieselkalksteinproben zeigten, dass diese Kalk (37,93–44,47 % CaO) als Hauptbestandteil enthielten, gefolgt von Verbindungen, die mit Hilfe des Glühverlustes nachgewiesen wurden, und Kieselsäure (15,78–24,59 % SiO₂; [Tabelle 1](#)). Tonerde und Eisenoxid bilden Nebenbestandteile, während Magnesia, Alkalien (Soda und Kali), TiO₂ und MnO₂ in Spuren vorhan-

minutes; 500 g of limestone in 1 l water; flotation time = 10 min. The head sample assay CaO = 45.10 %; SiO₂ = 15.60 %; LOI = 36.03 %. From [Table 2](#) it is apparent that around 0.6 kg/t to 0.7 kg/t of cationic collector (Sokem 565C) is required to obtain a concentrate with SiO₂ below 7 % with better recovery. Results on the optimization studies for the effect of pH ([Table 3](#)) indicate that the slurry pH of 7.0 is ideal to obtain better grade and recovery. Studies on

Tabelle 5: Dosierung von Natriumoleat (bei konstantem Natriumsilikatgehalt von 2 kg/t)
Table 5: Sodium oleate dosage variation (with sodium silicate concentration of 2 kg/t)

Versuchs- nr./ Ref. Test No.	Proben- beschreibung/ Sample Description ¹	Reagensdosierung/ Reagent dosage		Gewicht/ Weight %	Analyse/Assay %			Verteilung/ Distribution %	
		Natrium- silicat/ Sodium silicate	Natrium- oleat/ Sodium oleate		Gl.v./LOI	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
17	Konz./Conc.	2 kg/t	0.1 kg/t	51.30	41.67	52.64	3.86	59.75	12.21
	Rest/Tails			48.70	29.73	37.34	29.24	40.24	87.79
18	Konz./Conc.	2 kg/t	0.2 kg/t	78.30	40.67	51.30	5.66	89.06	27.82
	Rest/Tails			21.70	18.52	22.72	52.97	10.93	72.16
19	Konz./Conc.	2 kg/t	0.3 kg/t	85.10	40.22	50.82	7.10	95.45	37.55
	Rest/Tails			14.90	12.06	13.82	67.44	4.54	65.45
20	Konz./Conc.	2 kg/t	0.4 kg/t	87.90	39.91	50.29	7.65	97.60	42.53
	Rest/Tails			12.10	8.96	8.95	75.05	2.39	57.44
21	Konz./Conc.	2 kg/t	0.5 kg/t	89.50	39.44	49.79	8.69	98.35	48.70
	Rest/Tails			10.50	7.13	7.12	78.02	1.65	51.30
22	Concentrate	2 kg/t	0.6 kg/t	90.50	39.00	49.26	9.46	98.17	53.91
	Rest/Tails			9.50	7.15	8.69	77.03	1.82	46.08

¹⁾Konzentrat/Concentrate, Rest/Tails

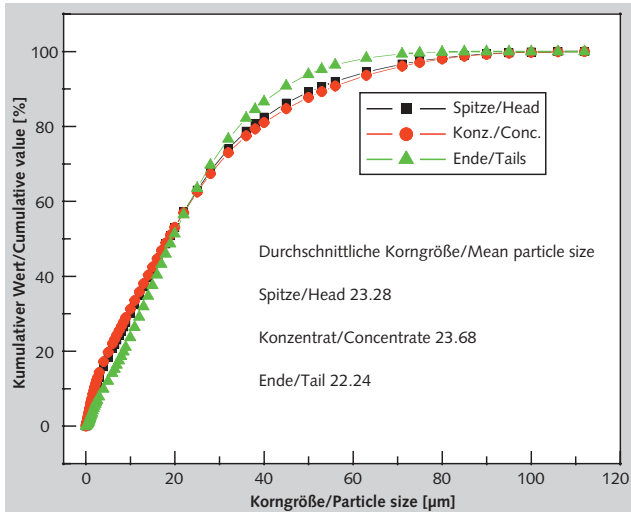
Tabelle 6: Studien zur Wirkung der Dosierung von Natriumsilikat (bei konstantem Gehalt von 0,2 kg/t Natriumoleat)
Table 6: Effect of sodium silicate dosage variation studies (with sodium oleate fixed at 0.2kg/t)

Ver- Test No. Ref. Test No.	Proben- beschreibung/ Sample Description ¹	Reagensdosierung/ Reagent dosage		Gewicht/ Weight %	Analyse/Assay %			Verteilung/ Distribution %	
		Natrium- silicat/ Sodium silicate	Natrium- oleat Sodium oleate		Gl.v./LOI	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
23	Konz./Conc.	0.6 kg/t	0.2 kg/t	82.00	40.59	51.25	5.94	93.00	30.40
	Rest/Tails			18.00	14.99	17.57	61.94	7.00	69.60
24	Konz./Conc.	0.8 kg/t	0.2 kg/t	82.40	40.48	51.22	5.99	93.35	65.76
	Rest/Tails			17.60	14.06	17.08	63.10	6.65	69.23
25	Konz./Conc.	1.0 kg/t	0.2 kg/t	82.50	40.26	50.90	6.38	93.21	32.69
	Rest/Tails			17.50	14.93	17.48	61.94	6.79	67.33
26	Konz./Conc.	1.2 kg/t	0.2 kg/t	82.90	40.28	50.62	6.78	93.77	34.09
	Rest/Tails			17.10	14.03	16.31	63.56	6.23	65.63
27	Konz./Conc.	1.4 kg/t	0.2 kg/t	83.10	40.18	50.84	7.09	93.95	35.15
	Rest/Tails			16.90	13.16	16.09	64.30	6.05	64.84
28	Konz./Conc.	1.6 kg/t	0.2 kg/t	82.90	40.11	50.66	7.36	93.41	36.47
	Rest/Tails			17.10	14.28	17.33	62.13	6.59	63.50
29	Concentrate	1.8 kg/t	0.2 kg/t	79.50	40.04	50.67	7.41	89.84	34.84
	Rest/Tails			20.50	18.20	22.22	53.77	10.16	65.16

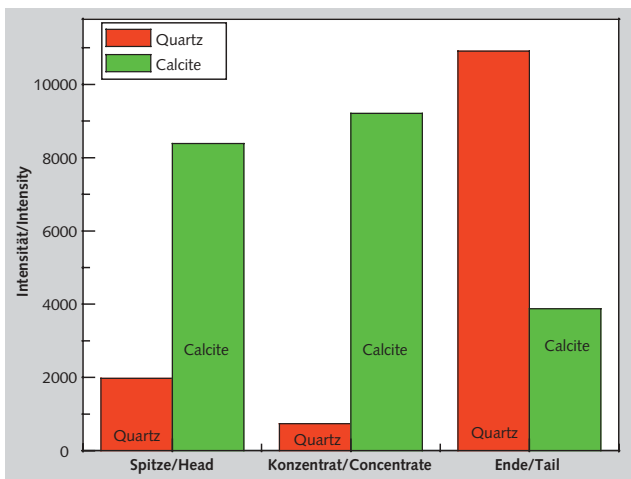
¹⁾Konzentrat/Concentrate, Rest/Tails

den waren. Es ist augenscheinlich, dass diese Kieselkalksteinprobe direkt für die Zementindustrie geeignet ist, wenn der Kieselsäuregehalt unter 7 % gesenkt werden kann.

the effect of percent solids (Table 4) indicated that 20 % solids give rise to better grade and recovery. Direct flotation experiments were carried out for optimization (a) of sodium



4 Korngrößenanalyse der Proben bei direkter Flotation
Particle size analysis of the samples of direct flotation



5 Relative Verteilung von Quarz und Calcit (aus den Daten der Röntgenbeugung) in den Proben
Relative distribution of quartz and calcite (from the XRD data) in the samples

3.2 Studien zur Aufbereitung

Systematische Untersuchungen dienen der Bewertung, ob kieselensäurehaltige Erze geeignet sind, so aufbereitet zu werden, dass sie die erforderlichen Kalksteinwerte aufweisen. Für geringwertige Kalksteinproben ist die Flotation die ideale Methode. Sie kann entweder mit einem kationischen oder anionischen Sammler durchgeführt werden, um entweder Siliciumdioxid oder Calcit zu flotieren. Welche Methode tatsächlich angewendet wird, kann auf der Grundlage der Oberflächeneigenschaften und der Charakteristika der Probe entschieden werden. Experimente mit der reversen Flotation wurden durchgeführt für die Optimierung (a) der Dosierung der Reagenzien (Tabelle 2), (b) des pH-Werts des Flotationsschlamms (Tabelle 3) und (c) der Stoffdichte bzw. des prozentualen Anteils der Feststoffe im Schlamm (Tabelle 4). Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Reagens – Sokem 565C (10 % Lösung); Konditionierungszeit = 3 Minuten; 500 g Kalkstein in 1 l Wasser; Flotationszeit = 10 min. Versuch mit der Hauptprobe: CaO = 45,10 %; SiO₂ = 15,60 %;

Glühverlust = 36.03 %. Aus **Tabelle 2** ist ersichtlich, dass ca. 0,6 kg/t bis 0,7 kg/t des kationischen Sammlers (Sokem 565C) die optimale Konzentration für eine hohe Ausbeute an SiO_2 sind. Unter diesen Bedingungen gelingt auch eine Reduzierung des SiO_2 -Gehalts von unter 7 %. Ergebnisse der Studien zur Optimierung der Wirkung des pH-Werts (**Tabelle 3**) zeigen, dass der pH-Wert des Schlamms von 7,0 ideal ist, um eine bessere Qualität und Ausbeute zu erhalten. Die Studien zur Wirkung des prozentualen Anteils von Feststoffen (**Tabelle 4**) zeigen, dass ein Feststoffgehalt von 20 % zu einer besseren Qualität und Ausbeute führen.

Es wurden Versuche mit direkter Flotation durchgeführt, um (a) die Dosierung von Natriumoleat (**Tabelle 5**) und (b) von Natriumsilikat (**Tabelle 6**) zu optimieren. Die einzelnen Bedingungen der direkten Flotation der aufgeführten Experimente waren: Konditionierzeit = 3 Minuten; 500 g Kalkstein in 1 l Wasser; Flotationszeit = 10 min. Die Experimente mit der direkten Flotation (**Tabelle 5** und **6**) zeigten, dass diese Probe von Kieselkalkstein für die Zementherstellung verwendet werden kann, indem man sie mit Hilfe der direkten Flotation aufbereitet - bei einem pH-Wert des Wassers von 7, einer Dosierung von Natriumsilikat von 1,2 kg/t und von Natriumoleat von 0,2 kg/t.

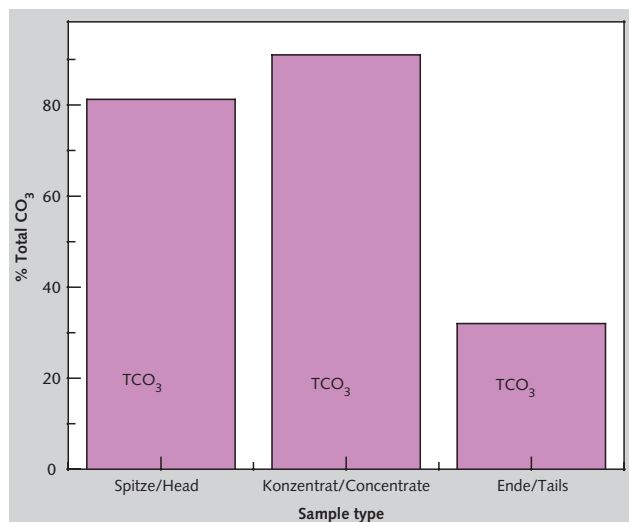
3.3 Charakterisierung der Flotationsprodukte

Die aufbereiteten Produkte (Proben von Versuch Nr. 26 – **Tabelle 6**) wurden bezüglich ihrer Korngrößenanalyse (**Bild 4**), Röntgenstrahlbeugung (**Bild 5**) und ihrem Gesamtgehalt an CO_3 (**Bild 6**) untersucht.

4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die durch die Mikroskopie und Röntgenstrahlbeugung erhaltenen mineralogischen Charakteristika der Probe zeigten, dass die Sammelprobe Calcit als Hauptmineralphase sowie einen geringen Anteil von Silikat als Gangart enthält. Andere Mineralphasen wurden nicht beobachtet. Die chemischen Analysen der zufällig von Hand entnommenen Kieselkalksteinproben zeigten, dass diese Kalk als Hauptbestandteil enthielten, gefolgt von Verbindungen, die mit Hilfe des Glühverlustes nachgewiesen wurden, und Kieselsäure. Aus den geochemischen Daten ist ersichtlich, dass diese Probe aus Kieselkalkstein direkt für die Zementindustrie geeignet ist, wenn der Kieselsäuregehalt unter 7% gesenkt wird.

Die durchgeführten Versuche mit der reversen Flotation zeigten, dass der Kieselkalkstein für die Zementherstellung bei einem natürlichen pH-Wert des Wassers, 0,7 kg/t Sokem 565C als Reagens und einem Feststoffgehalt von 20 % aufbereitet werden kann. Die Experimente mit der direkten Flotation zeigten, dass diese Kieselkalksteinprobe für die Zementherstellung durch eine Aufbereitung bei einem pH-Wert des Wassers von 7 sowie einer Dosierung von Natriumsilikat von 1,2 kg/t und von Natriumoleat von 0,2 kg/t verwendet werden kann. Offensichtlich führt das Verfahren der direkten Flotation unter Verwendung von Natriumoleat zu einer besseren Gewichtsausbeute als die reverse Flotation. Es sollte erwähnt werden, dass die Wirksamkeit von Natriumoleat von der



6 Gesamtverteilung von CO_3 (TCO_3) in Prozent in den Proben auf der Basis der Daten der Thermogravimetrie
Distribution of total CO_3 % (TCO_3) from the TG data in the samples

oleate reagent dosage variation (**Table 5**) and (b) sodium silicate reagent dosage variation (**Table 6**). The different conditions of direct flotation carried out for the present experiments are conditioning time = 3 minutes; 500 g of limestone in 1 l water; flotation time = 10 min. in all the experiments. The direct flotation experiments (**Table 5** and **Table 6**) indicated that this siliceous limestone sample can be utilized for cement making by beneficiating by direct flotation with water with a pH of 7, with a sodium silicate dosage of 1.2 kg/t and sodium oleate reagent dosage of 0.2 kg/t.

3.3 Characterization of the flotation products

The beneficiated products (samples from experiment number 26 – **Table 6**) were characterized in terms of their particle size analysis (Fig. 4), XRD (Fig. 5) and total CO_3 (Fig. 6) content.

4 Discussion and conclusions

The mineralogical characteristics obtained by microscopy as well as XRD diffraction of the sample revealed that the bulk sample contains calcite as the major mineral phase and quartz as the minor silicate gangue mineral. No other mineral phases were observed. Chemical analyses of the randomly hand-picked siliceous limestone samples revealed that they contain lime as the major constituent followed by LOI and SiO_2 . From the geochemical data, it is apparent that this siliceous limestone sample can be used directly for the cement industry if the silica content is reduced to below 7 %.

The reverse flotation experiments conducted revealed that the siliceous limestone can be beneficiated for the manufacture of cement at a natural pH value of the water and a reagent (Sokem 565C) dosage of 0.7 kg/t and at 20 % percent solids. The direct flotation experiments revealed that this siliceous limestone sample can be utilized for cement

Qualität des Wassers abhängt. Ist die Härte des Prozesswassers sehr hoch, steigt der Verbrauch von Natriumoleat.

Die kationische Flotation (revers) ist jedoch attraktiv, weil diese Sammler gegenüber hartem Wasser unempfindlich sind, denn die Induktionszeit ist kürzer und die Kontaktwinkel sind groß. Die Ausbeute bei der reversen Flotation kann verbessert werden, wenn Stärke als Drücker für Calcit verwendet wird. Jedoch kann man Konzentrate mit einer besseren Ausbeute durch Säulenflotation erreichen. Bei den unterschiedlichen Flotationstechniken hat sich die Säulenflotation als vielversprechend erwiesen, da mit ihr hochwertige Konzentrate bei einer geringeren Komplexität des Kreislaufs und bei einem geringeren Energieverbrauch gewonnen werden können [4, 5, 7, 10]. Es wurde in vielen Fällen nachgewiesen, dass Konzentrate, die mit einer konventionellen Flotation in einem Dreistufenverfahren hergestellt wurden, mit der Säulenflotation in einem einstufigen Verfahren erreicht werden können [1, 2, 8]. Aus diesen Daten kann daher die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Säulenflotation für diese Probe mit Hilfe der direkten Flotationsmethode zu einer besseren Ausbeute und Qualität führt.

Diese Aufbereitungsstudien haben einen direkten Einfluss auf die indische Zementindustrie, da sie eine Grundlage für zukünftige Erweiterungsprojekte bieten, eine längere Nutzung der Rohmaterialressourcen ermöglichen, die Nutzung von geringwertigen Ressourcen wirtschaftlich durchführbar machen und somit einen nachhaltigen Umgang mit den Lagerstätten ermöglicht.

5 Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei dem Direktor des Nationallabors für Metallurgie, Jamshedpur, für seine wertvollen Ratschläge, seine Ermutigung und Genehmigung, diese Arbeit zu veröffentlichen. Die Autoren danken der Geschäftsführung von Madras Cements Limited sowie von Chennai and Ramco Research & Development Centre, Chennai, für die logistische Unterstützung bzw. die chemischen Analysen der Kalksteinproben.

making by beneficiating with water pH at 7, with a sodium silicate dosage of 1.2 kg/t and a sodium oleate reagent dosage of 0.2 kg/t. It is clear that direct flotation using the sodium oleate process was found to yield better weight recoveries than reverse flotation. It may be noted that the effectiveness of sodium oleate depends on the water quality. If the hardness of the process water is very high, sodium oleate consumption will increase.

However, cationic flotation (reverse) is attractive because these collectors are insensitive to hard water because the induction time is less and the contact angles are high. In the case of reverse flotation, the recoveries can be further improved using starch as a depressant for calcite. However, concentrates with better recoveries can be obtained by column flotation. Among various flotation techniques, column flotation has been shown to be promising in obtaining high grade concentrates with less circuit complexity and lower power consumption [4, 5, 7, 10]. In many cases, it was proved that the concentrates produced in a three-stage operation by conventional flotation could be obtained in a single-stage operation by using column flotation [1, 2, 8]. Hence, from these data it can be concluded that column flotation studies for this sample, using the direct flotation method, could still lead to a better recovery and grade.

These beneficiation studies have a direct bearing on the Indian cement industry as they provide a basis for future expansion programs; extending the life of raw material resources; economical viability of utilization of low grade resources as well as improvements to the environment of mines and their surroundings.

5 Acknowledgements

The authors are grateful to the Director of the National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur for his valuable guidance, encouragement and the permission to publish this work. The authors would like to thank the management of M/s. Madras Cements Limited, Chennai and Ramco Research & Development Centre, Chennai for providing logistic support as well as chemical analyses of the limestone samples respectively.

Literaturverzeichnis • Literature

- [1] Acharya, B.C., Rao, D.S., Reddy, P.S.R.: Mineralogical and beneficiation characteristics of low grade graphite ores. Powder Handling and Processing, Vol. 7, No. 3, 1995, pp. 233–237
- [2] Acharya, B.C., Rao, D.S., Prakash, S., Reddy, P.S.R. and Biswal, S.K.: Processing of low grade graphite ores of Orissa, India. Minerals Eng., Vol. 9, No. 11, 1996, pp. 1165–1169
- [3] Ananth, D., Gothe, N.N. and Subramanian, S.: Studies on beneficiation of limestone from Salem. Journal of Mines, Metals and Fuels, Vol. 45, Issue 6 & 7, 1997, pp. 216–219
- [4] Bhaskar Raju, G., Prabhakar, S. and Sankaran, C.: Beneficiation of iron ores by column flotation. Trans. Inst. Min. Met., Sec. C, 1993, pp. 132–135
- [5] Bhaskar Raju, G. and Prabhakar, S.: Beneficiation of fluorspar by column flotation. Minerals & Metallurgical Processing, Vol. 17, No. 3, 2000, pp. 167–172
- [6] Minerals Year Book, Published by Indian Bureau of Mines, Nagpur, 2006
- [7] Prabhakar, S., Bhaskar Raju, G. and Sankaran, C.: Quality improvement of copper concentrates by column flotation. Trans. Ind. Inst. Metals, Vol. 47, 1994, pp. 89–101
- [8] Prabhakar, S. and Bhaskar Raju, G.: Amenability of column flotation for lead zinc beneficiation. Metals Materials and Processes, Vol. 10, 1998, pp. 109–117
- [9] Rao, S., Narayana, B. V., Subramanian, S.: Optimization studies on limestone beneficiation. Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, Vol. 4, No. 4, 1997, pp. 139–144
- [10] Vijaya Kumar, T.V., Rao, D.S., Rao, S.S., Prabhakar, S., Bhaskar Raju, G. & More, P.: Semi-commercial scale studies using flotation column and dual extraction column on iron ores of Goa, India. Jour. Min. & Mat. Cha. & Eng., Vol. 4, No. 2, 2005, pp. 113–124